



21 Aktenzeichen: 197 26 453.0  
22 Anmeldetag: 21. 6. 97  
43 Offenlegungstag: 28. 1. 99

71 Anmelder:  
Drägerwerk AG, 23558 Lübeck, DE

72 Erfinder:  
Kiesele, Herbert, Dr., 23568 Lübeck, DE; Mett, Frank,  
23556 Lübeck, DE

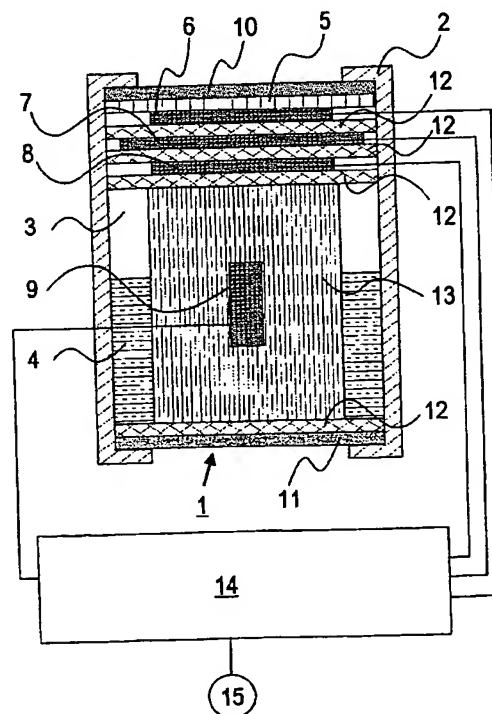
56 Entgegenhaltungen:  
DE 42 31 256 A1  
DE 31 20 159 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Elektrochemischer Sauerstoffsensor

57 Ein elektrochemischer Sauerstoffsensor mit einer Meß-  
elektrode (6), einer Luft-Sauerstoffelektrode als Bezugs-  
elektrode (9) und einer Hilfelektrode (8) in einem Elektro-  
lyten (4) soll derart verbessert werden, daß auch bei La-  
geveränderungen der Meßzelle ein stabiles Meßsignal er-  
zielt wird. Zur Lösung der Aufgabe ist vorgesehen, daß  
die Hilfelektrode (8) in der Nähe der Meßelektrode (6) an-  
geordnet ist, und daß zwischen der Meßelektrode (6) und  
der Hilfelektrode (8) eine Schutzelektrode (7) vorgesehen  
ist.



BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sauerstoffsensor mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Aus der DE 42 31 256 C2 ist ein elektrochemischer Sauerstoffsensor mit einer Luftsauerstoffelektrode als Bezugselektrode bekannt, welcher nach dem Prinzip der "Sauerstoff-Pumpe" arbeitet und eine sehr lange Lebensdauer hat, da keine Opferanode verbraucht wird, wie dieses von galvanischen Meßzellen bekannt ist. An einer Hilfselektrode, häufig auch als Gegenelektrode bezeichnet, wird Sauerstoff freigesetzt. Der an der Hilfselektrode freigesetzte Sauerstoff kann sowohl mit der Bezugselektrode als auch mit der Meßelektrode interferieren. Dabei ist die Wechselwirkung mit der Meßelektrode besonders störend, da zu hohe Sauerstoffgehalte vorgetäuscht werden können. Daher wird bei dem bekannten Sauerstoffsensor die Hilfselektrode von der Meßelektrode entfernt angebracht, und zwar hinter der Bezugselektrode.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Maßnahme allein nicht ausreicht. Wird der Sauerstoffsensor nämlich, zum Beispiel bei tragbaren Meßgeräten, bewegt, so gelangt durch die Lageveränderung plötzlich sauerstoffreiche Elektrolytlösung an die Meß- und die Bezugselektrode und verändert damit direkt bzw. indirekt deren Signal. Außerdem verändert sich bei der Bewegung des Sauerstoffsensors der Elektrolytwiderstand zwischen den Elektroden, da der Sensor üblicherweise nur partiell mit Elektrolyt gefüllt ist, was Potentialschwankungen besonders an der Meßelektrode zur Folge haben kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine elektrochemische Meßzelle der genannten Art derart zu verbessern, daß auch bei Lageveränderungen der Meßzelle ein stabiles Meßsignal erzielt wird.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Der Vorteil der Erfindung besteht im wesentlichen darin, daß die Sauerstoff erzeugende Hilfselektrode nicht mehr hinter der Bezugselektrode, sondern zwischen der Meßelektrode und der Bezugselektrode angeordnet ist und daß eine Schutzelektrode zwischen der Meßelektrode und der Hilfselektrode vorgesehen ist, welche zur Abschirmung der Meßelektrode von der Hilfselektrode dient. Dabei befinden sich die Schutzelektrode und die Hilfselektrode unmittelbar hinter der Meßelektrode. Bei dieser Elektrodenanordnung bildet sich ein nahezu konstantes Sauerstoffkonzentrationsprofil hinter der Meßelektrode aus, das auch bei einer Bewegung des Sensors kaum verändert wird. Weiterhin läßt sich durch den geringen Abstand zwischen der Meßelektrode und der Hilfselektrode der Elektrolytwiderstand erheblich reduzieren.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

In zweckmäßiger Weise sind zwischen der Meßelektrode, der Schutzelektrode und der Hilfselektrode Separatoren in Form von dünnen hydrophilen Vliesen vorhanden, mit denen sich besonders einfach ein definierter Abstand zwischen den Elektroden einstellen läßt.

Eine besonders vorteilhafte Abschirmung der Meßelektrode gegenüber der Hilfselektrode wird zusätzlich zur Schutzelektrode durch einen um die Meßelektrode herum angeordneten Schutzelektrodenring erreicht, mit dem eine radiale Diffusion des Sauerstoffs zur Meßelektrode hin unterbunden wird. Die Schutzelektrode überdeckt dabei sowohl die Meßelektrode als auch den Schutzelektrodenring. Die Abschirmung der Meßelektrode gegenüber radialer Diffusion von Sauerstoff aus dem Elektrolytraum ist umso bes-

ser, je mehr die Meßelektrode von der Schutzelektrode überdeckt wird; d. h. je größer die Querschnittsfläche der Schutzelektrode gegenüber der Meßelektrode ist.

Eine weitere Verbesserung der Abschirmung der Hilfselektrode gegenüber der Meßelektrode ergibt sich, wenn die Schutzelektrode besonders dicht an die Meßelektrode bzw. an die Meßelektrode und den Schutzelektrodenring herangeführt ist. Als besonders vorteilhaft haben sich Abstände zwischen etwa 50 Mikrometer und zwei Millimeter erwiesen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und im folgenden näher erläutert.

Es zeigen:

**Fig. 1** eine erste Ausführung eines elektrochemischen Sensors,

**Fig. 2** eine zweite Ausführung eines elektrochemischen Sensors.

Die **Fig. 1** zeigt schematisch ein Sensorgehäuse **2** eines elektrochemischen Sensors **1** zum Nachweis von Sauerstoff in einem Gasgemisch. Das Sensorgehäuse **2** umschließt einen Elektrolytraum **3** zur Aufnahme eines für die Sauerstoffmessung geeigneten Elektrolyten **4**, zum Beispiel Schwefelsäure. In dem Elektrolytraum **3** sind hinter einer PTFE-Diffusionsmembran **5** eine Meßelektrode **6**, eine Schutzelektrode **7**, eine Hilfselektrode **8** und eine Bezugselektrode **9** angeordnet. Die Diffusionsmembran **5**, die eine Stärke bis zu 50 Mikrometer besitzt, wird von einer porösen Stützmembran **10** im Sensorgehäuse **2** gehalten. Die Rückseite des Sensorgehäuses **2** ist mit einer porösen PTFE-Scheibe **11** verschlossen, durch die der Sauerstoffausgleich mit der Umgebung erfolgt.

Das Sensorgehäuse **2** besteht ebenfalls aus porösem PTFE, um den Sauerstoffaustausch mit der Umgebung zu verbessern und einen lageunabhängigen Druckausgleich zu gewährleisten. Der Abstand zwischen den Elektroden **6**, **7**, **8** wird mittels dünner, mit Elektrolyt getränkter Vliese **12** eingestellt. Ein weiteres Vlies **13** zwischen der Hilfselektrode **8** und einer die Bezugselektrode **9** aufnehmenden, porösen Glaskörper **14** sorgt für einen lageunabhängigen Elektrolytkontakt. Die Bezugselektrode **9** ist dabei weit entfernt von der Hilfselektrode **8** angeordnet. Die Meßelektrode **6**, die Schutzelektrode **7**, die Hilfselektrode **8** und die Bezugselektrode **9** sind aus dem gleichen Material gefertigt. Besonders geeignet sind Gold oder Platin sowie deren Legierungen und dotierter, platinbeschichteter Kohlenstoff. In einer Auswerteeinheit **15**, welche an die Elektroden **6**, **7**, **8**, **9** angeschlossen ist, wird der durch den nachzuweisenden Sauerstoff erzeugte Strom an der Meßelektrode **6** zu einem die Sauerstoffkonzentration repräsentierenden Meßsignal verarbeitet und an einer Anzeigeeinheit **15** dargestellt. Die Auswerteeinheit **14** enthält einen in der Figur nicht dargestellten Potentiostaten, mit dem das Potential der Schutzelektrode **7** auf das der Meßelektrode **6** eingestellt wird.

**Fig. 2** zeigt eine alternative Ausführungsform eines elektrochemischen Sensors **100**, bei dem gegenüber dem Sensor **1** nach der **Fig. 1**, ein Schutzelektrodenring **16** um die Meßelektrode **6** herum angeordnet ist, um die radiale Diffusion von Sauerstoff aus dem Elektrolytraum **3** zur Meßelektrode **6** hin zu unterbinden. Potentialmäßig ist der Schutzelektrodenring **16** über eine Leitung **17** mit der Schutzelektrode **7** verbunden.

#### Patentansprüche

1. Elektrochemischer Sauerstoffsensor mit einer Meßelektrode (**6**), einer Luft-Sauerstoffelektrode als Bezugselektrode (**9**) und einer Hilfselektrode (**8**) in einem Elektrolyten (**4**), **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hilfselektrode (**8**) in der Nähe der Meßelektrode (**6**)

angeordnet ist, und daß zwischen der Meßelektrode (6) und der Hilfelektrode (8) eine Schutzelektrode (7) vorgesehen ist.

2. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Meßelektrode (6), der Schutzelektrode (7) und der Hilfelektrode (8) mit Elektrolyt getränkte Separatoren (12) vorhanden sind. 5

3. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Separatoren Vliese (12) sind. 10

4. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Potential der Schutzelektrode (7) auf das der Meßelektrode (6) eingestellt ist. 15

5. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (6) von einem Schutzelektrodenring (16) umgeben ist.

6. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schutzelektrodenring (16) mit der Schutzelektrode (7) verbunden ist. 20

7. Elektrochemischer Sauerstoffsensor nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator (12) zwischen der Meßelektrode (6) und der Schutzelektrode (7) eine Stärke zwischen etwa 50 Mikrometer und zwei Millimeter besitzt. 25

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

30

35

40

45

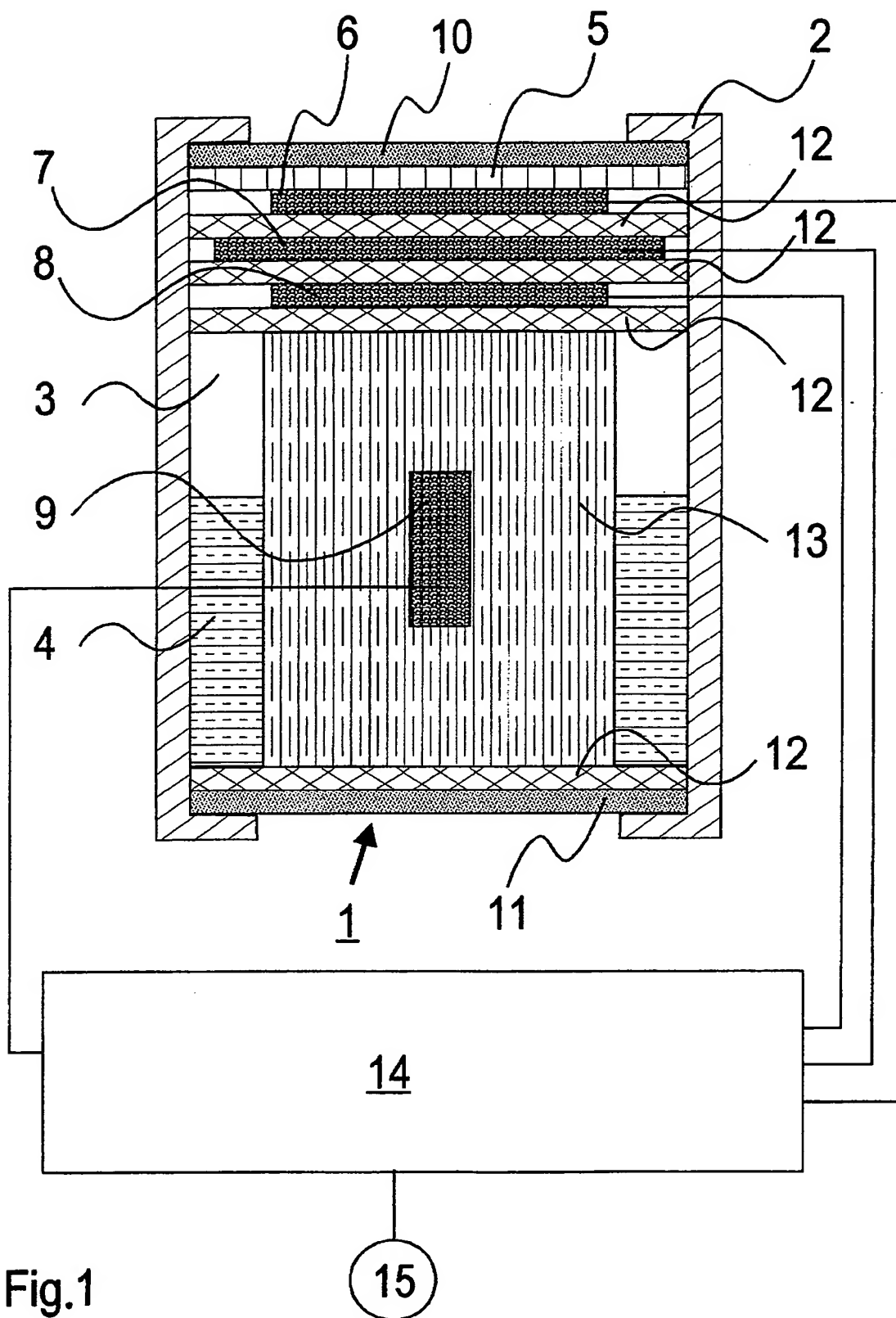
50

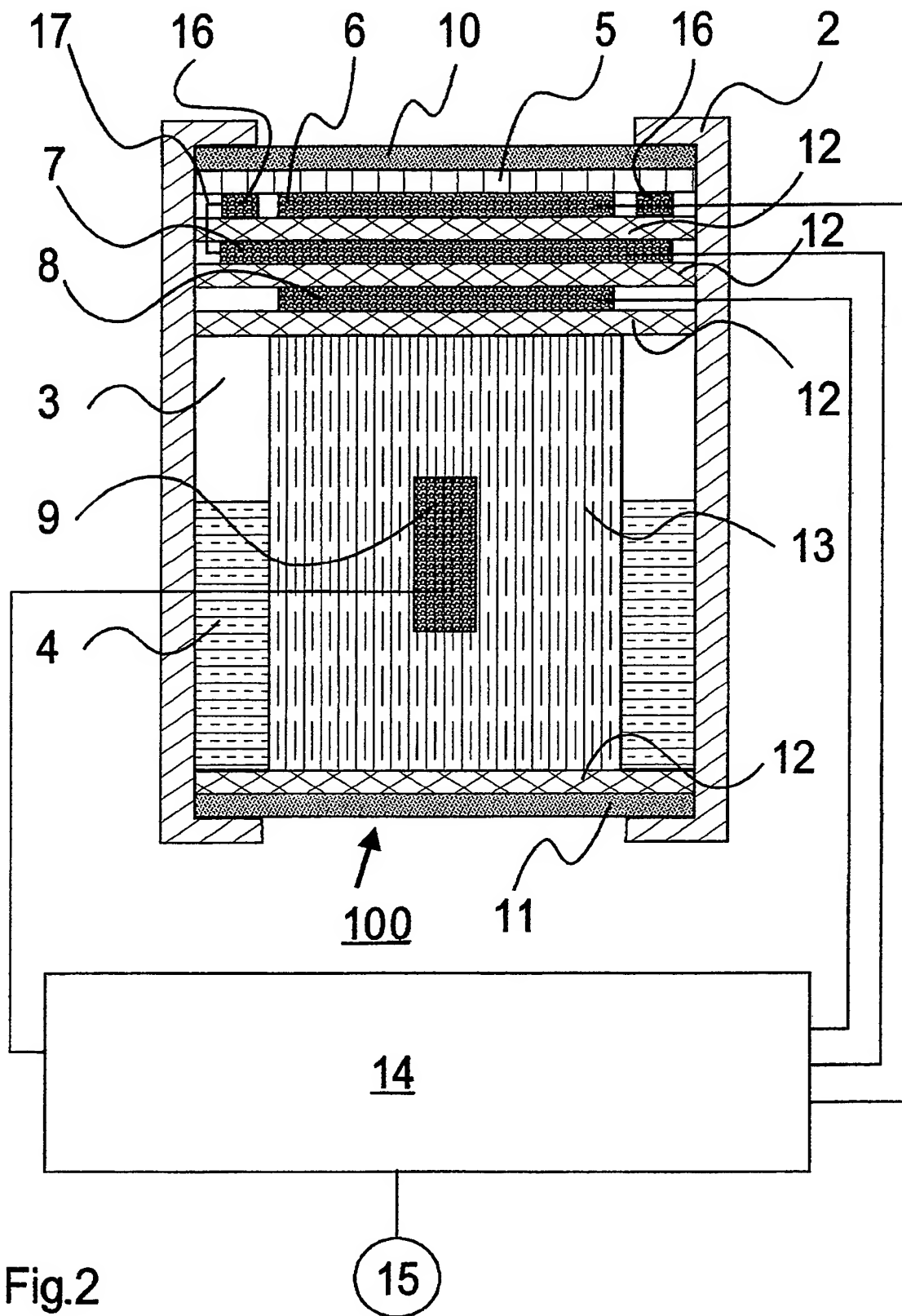
55

60

65

- Leerseite -





**BEST AVAILABLE COPY**

802 064/44